

⑩

Int. Cl.:

A 61 k, 7/16

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑪

Deutsche Kl.: 30 h, 13/10

⑫

⑩ Offenlegungsschrift 2 350 548

⑪

Aktenzeichen: P 23 50 548.8

⑫

Anmeldetag: 9. Oktober 1973

⑬

Offenlegungstag: 25. April 1974

Ausstellungsriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: 13. Oktober 1972

⑯

Land: V. St. v. Amerika

⑰

Aktenzeichen: 297517

⑲

Bezeichnung: Zahnpflegemittel

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Hoeppener, A.; Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Beil, H.Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte, 6230 Frankfurt

㉓

Als Erfinder benannt: Grabenstetter, Robert John; Gray III, John Augustus; Cincinnati, Ohio (V.St.A.)

2350548

RECHTSANWÄLTE
DR. JUR. DIPLO.-CHEM. WALTER BEIL
ALFRED HOEPPENER
DR. JUR. DIPLO.-CHEM. H.-J. WOLFF
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

8. Okt. 1973

623 FRANKFURT AM MAIN - HOCHST
ADOLFSSTRASSE 50

Unsere Nr. 18 921

The Procter & Gamble Company
Cincinnati, Ohio, V.St.A.

Zahnpflegemittel

Die Erfindung betrifft ein Zahnpflegemittel, das zwei Zubereitungen umfasst, von denen die eine Kationen, z. B. Calciumionen, die andere Anionen, z. B. Phosphationen, enthält bzw. bildet und die durch aufeinanderfolgendes Auftragen auf den Zahnschmelz eine Remineralisierung des Zahnschmelzes unter der Zahnoberfläche ermöglichen. Die Zubereitungen können Salzlösungen, wie Calcium- und Phosphatsalzlösungen sein, die zur Remineralisierung des Zahnschmelzes unter der Zahnoberfläche aufeinanderfolgend auf den Zahnschmelz aufgetragen werden.

409817/1118

In der Fachwelt ist bekannt, dass Zahnkaries als eine unter der Oberfläche einsetzende Demineralisierung ("weisse Flecken") des Zahnschmelzes beginnt und dass die Remineralisierung für die Verzögerung oder Verhinderung von Zahnkaries wichtig sein kann. In der USA Patentschrift 3'679'360 ist ein Verfahren beschrieben, das den Zweck hat, Calciumphosphat aus einem gelartigen Medium auf der Zahnoberfläche abzuscheiden bzw. abzulagern. Diese Remineralisierungsmethode hat jedoch verschiedene Nachteile: Sie erfolgt nur auf der Oberfläche des Zahnes, wogegen der eigentliche Grund von Zahnkaries eine unter der Oberfläche einsetzende Demineralisierung ist. Ferner muss die Zahnoberfläche, auf der die Apatitbildung erzielt werden soll, vorbehandelt werden, etwa durch Aufrauhen. Schliesslich müssen die Zähne mit den Beschichtungen während der Mineralisierung der Zahnoberfläche mehrere Tage mit einer entsprechenden Kappe abgedeckt bleiben.

Die Nachteile der in der oben genannten USA Patentschrift beschriebenen Methode können durch die vorliegende Erfindung vermieden bzw. überwunden werden und das erfindungsgemäße Zahnpflegemittel ermöglicht eine Remineralisierung unter der Oberfläche, d. h. nicht nur eine Oberflächenremineralisierung. Da Zahnkaries als Demineralisierung des Zahnschmelzes unter der Oberfläche beginnt, hemmt bzw. unterbindet oder be seitigt eine Remineralisierung unter der Zahnoberfläche den Kariesschaden, ehe irgendwelche dauernden Strukturschäden der Zähne eintreten. Die Behandlung mit dem erfindungsgemässen Zahnpflegemittel erfordert auch keine Vorbereitung der Zahnschmelzoberfläche, kein Bedecken des Zahnes und keine Entfernung von Abbauprodukten. Darüberhinaus kann das erfindungsgemäße Zahnpflegemittel von Laien, d. h. den Verbrauchern, ohne erhebliche Änderungen der Zahnpflegewohnheiten angewendet werden.

Das erfindungsgemäße Zahnpflegemittel umfasst eine Zubereitung, die eine wasserlösliche Verbindung als Quelle für das Kation der gewünschten Fällung enthält, und eine Zubereitung, die eine wasserlösliche Verbindung als Quelle für das Anion der gewünschten Fällung enthält. Zur Anwendung wird allgemein eine der eben genannten Zubereitungen solange auf den Zahn einwirken gelassen, dass das gewünschte Ion in die unter der Oberfläche liegenden demineralisierten Bereiche bzw. Schichten diffundieren kann, und darauf wird die andere Zubereitung auf die Zahnoberfläche aufgetragen, so dass das gewünschte Ion der anderen Zubereitung in den demineralisierten Bereich unter der Oberfläche diffundieren und dort die gewünschte Fällung bilden kann.

Die so erzielbare remineralisierende Fällung ist der Demineralisierung im allgemeinen sogar weniger zugänglich, als der eigentliche Zahnschmelz, wenn als Kationen Schwermetallkationen und als Anionen Fluoridanionen verwendet werden.

Wenn als Zubereitungen Lösungen verwendet werden, können die Konzentrationen der kationischen und anionischen Lösungen zwischen 0,005 und 10 % bzw. der Löslichkeitsgrenze des Salzes liegen, wobei Konzentrationen von etwa 0,05 bis etwa 5 % bevorzugt sind. Die kationische Lösung kann auch unterschiedliche Kationen enthalten, ebenso wie die anionische Lösung mehr als eine Anionenart enthalten kann. Schon nach nur acht aufeinanderfolgenden Anwendungen lässt sich eine sichtbare Wirkung auf die "weissen Flecken" erzielen und es empfiehlt sich, zum Erzielen der besten Ergebnisse mehrere aufeinanderfolgende Behandlungen durchzuführen.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Entdeckung, dass unter der Zahnoberfläche liegende Bereiche bzw. Schichten des Zahnschmelzes durch aufeinanderfolgende Applikationen bestimmter löslicher ionenliefernder Salze, die unter Bildung einer gewünschten remineralisierenden Fällung reagieren, remineralisiert werden können. Die aufeinanderfolgende Applikation besteht aus zwei Schritten, die in beliebiger Folge vorgenommen werden können. Die im folgenden angegebene Folge wird etwas bevorzugt: Im ersten Schritt wird eine Reaktionskomponentenlösung eines löslichen Salzes mit der Zahnoberfläche nächst dem demineralisierten Bereich unter der Oberfläche in Kontakt gebracht. Diese erste Reaktionskomponentenlösung enthält ausgewählte Kationen, die durch die Zahnoberfläche bis zu den demineralisierten Bereichen bzw. Schichten unter der Oberfläche diffundieren. Im zweiten Schritt wird eine Reaktionskomponentenlösung, die ausgewählte Anionen enthält, mit der Zahnoberfläche nächst dem demineralisierten Bereich unter der Oberfläche in Kontakt gebracht. Die Anionen diffundieren durch die Zahnoberfläche zu den demineralisierten Bereichen unter der Oberfläche, wo sie mit den vorgängig abgeschiedenen Kationen in Kontakt kommen und eine Fällung bilden, die an die Zahnstruktur gebunden ist. Als Ergebnis werden die unter der Oberfläche liegenden Bereiche bzw. Schichten des Zahnes remineralisiert.

Die Konzentrationen der Salzlösungen liegen zwischen etwa 0,005 und etwa 10 % bzw. der Löslichkeitsgrenze des Salzes. Gewünschtenfalls kann überschüssiges Salz vorhanden sein. Konzentrationen von etwa 0,05 bis etwa 5 % werden bevorzugt. Die Konzentrationen der löslichen Salze, welche die gewünschten Anionen enthalten, sind im wesentlichen gleich wie diejenigen der die gewünschten Kationen enthaltenden wasserlöslichen Salze. Aequivalente Konzentrationen sind nicht erforderlich, da in jedem Schritt ein Überschuss an Reaktionskomponente

erforderlich ist, um die Diffusion in die demineralisierten, unter der Oberfläche liegenden Zahnbereiche zu fördern.

Die Dauer des Kontaktes der Salzlösungen mit der Zahnoberfläche ist an sich nicht kritisch, doch soll die Dauer ausreichend lang für die Diffusion der Ionen durch die Zahnoberfläche zum demineralisierten Bereich unter der Oberfläche sein. Man kann annehmen, dass für eine solche Diffusion mindestens 10 sec erforderlich sind.

Jede Lösung sollte vor und nach der Ausfällungsreaktion einen pH von etwa 3 bis etwa 10 haben und im übrigen den Bedingungen der Mundhöhle entsprechen. Die Ionen dürfen sich in der Lösung nicht vorzeitig zur Bildung einer Fällung bzw. eines Niederschlages vereinigen, müssen aber in der Lage sein, durch die Zahnoberfläche zu einem demineralisierten Bereich unter der Oberfläche zu diffundieren und mit den Ionen der anderen Lösung ein unlösliches Salz zu bilden. Die Lösungen und die unlöslichen Fällungen sind vorzugsweise farblos und sollen natürlich entsprechend niedrige Toxizitätswerte besitzen.

Obwohl sich hierfür zahlreiche Fällungen eignen, kann durch Ablagerung einer Fällung, die weniger löslich als der ursprüngliche Zahnschmelz ist, der unter der Oberfläche liegende remineralisierte Bereich gegen Demineralisierung beständiger gemacht werden, als der ursprüngliche Zahnschmelz. Wenn eine Zubereitung des erfindungsgemäßen Zahnpflegemittels Schwermetallionen oder Fluoridionen enthält, kann der mit einem solchen Mittel remineralisierte Zahnschmelz gegen Demineralisierung beständiger als der ursprüngliche Zahnschmelz gemacht werden. Wenn die Zubereitungen des Mittels beide Ionen enthalten, kann der damit remineralisierte Zahnschmelz sogar noch beständiger gegen Demineralisierung gemacht werden. Die

Konzentration der Schwermetallionen bzw. Fluoridionen enthaltenden Salze in den jeweiligen Lösungen kann zwischen etwa 0,005 und etwa 10 % liegen, wobei Konzentrationsbereiche von etwa 0,005 bis etwa 0,1 % bevorzugt werden.

Beispiele geeigneter Schwermetallionen sind Barium, Lanthan, Mangan, Blei, Zinn, Zink, Indium, Zirkonium, Eisen, Titan, Vanadium und Cadmium. Indium wird bevorzugt.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Zahnpflegemittels enthält die kationische Remineralisierungslösung etwa 0,005 bis etwa 10 %, vorzugsweise etwa 1 %, lösliches Calciumsalz, das Calciumionen liefert, und etwa 0,005 bis etwa 10 %, vorzugsweise etwa 0,005 bis 0,1 %, lösliches Indiumsalz, das Indiumionen liefert. Die anionische Remineralisierungslösung dieses bevorzugten Zahnpflegemittels enthält etwa 0,005 bis etwa 10 %, vorzugsweise etwa 1 %, lösliches Phosphatsalz, das Phosphationen liefert, und etwa 0,005 bis etwa 10 %, vorzugsweise etwa 0,005 bis etwa 0,1 %, lösliches Fluoridsalz, das Fluoridionen liefert.

Die mit einem solchen Zahnpflegemittel erzielbare Fällung ist ein Calciumphosphat oder Hydroxylapatit (natürliche Komponente des Zahnschmelzes) mit eingebauten Indium- und Fluoridionen. Die Zahnpflege mit diesem Mittel ermöglicht nicht nur die Remineralisierung des Zahnschmelzes, sondern auch eine im Vergleich zum ursprünglichen Zahnschmelz höhere Beständigkeit des behandelten Zahnschmelzes gegen Demineralisierung.

Lösliche Fluorid- und Indiumsalze, die sich für das Zahnpflegemittel der vorliegenden Erfindung eignen, sind beispielsweise Natriumfluorid, Zinkfluorid, Betainfluorid, Alanin-zinn-(II)-fluorid, Hexavlaminfluorid, Indiumchlorid, Indiumsulfat und Indiumnitrat. Weitere geeignete Salze für andere gewünsch-

te Kationen und Anionen ergeben sich für den Fachmann ohne weiteres.

Anionen für zweckmässige unlösliche Fällungen sind unter anderen Phosphat, C_8-C_{18} -Fettacetylgruppen, Fluorid, Fluorophosphat, Siliciumoxidfluorid, Molybdat, Sulfat, Wolframat, β -Hydroxychinolat, Tartrat, Sorbat, $C_{16}-C_{18}$ -Alkylsulfonate, Carbonate, Iodate, usw. Auch Mischungen dieser Anionen sind zweckmässig.

Kationen für zweckmässige unlösliche Fällungen sind Calcium, Zink, Indium, Seltene Erden, Magnesium, Mangan, Cadmium, Aluminium, Barium, Lanthan, Zirkonium, Strontium, Caesium, usw. Auch Mischungen dieser Kationen sind zweckmässig.

Die Kationen und Anionen für die unlöslichen Remineralisierungs-Fällungen liegen vorzugsweise als Lösungen der entsprechenden löslichen Salze vor. Geeignete lösliche Salze der Kationen sind unter anderen die Chlorid-, Acetat- und Gluconatsalze der gewünschten Kationen. Ähnlich geeignete lösliche Salze der Anionen sind unter anderen Kalium-, Natrium-, Ammonium- und substituierte Ammoniumsalze.

Allgemein verbinden sich die zur Remineralisierung des Zahnschmelzes geeigneten Kationen und Anionen unter Bildung von verschiedenen Fällungen. Besonders bevorzugte Fällungen sind Calciumphosphatverbindungen mit kleinen Anteilen an darin eingebautem Indium und Fluorid. Aus den im folgenden aufgezählten zweckmässigen Remineralisierungs-Fällungen ergeben sich natürlich auch die zur Bildung der Fällungen erforderlichen Kationen und Anionen. Es versteht sich, dass einige dieser Fällungen dadurch gebildet werden können, dass man zunächst eine Ausgangsfällung bildet, die dann weiter zur Bildung der gewünschten Fällung reagiert. Beispielsweise kann

zunächst ein Hydroxid gebildet werden und dann weiter zur Bildung des entsprechenden Oxiids reagieren.

Bevorzugte Fällungen sind die folgenden: CaMoO_4 , CaWO_4 , ZnNH_4PO_4 , InPO_4 , Phosphate Seltener Erden, wie Lanthan-, Cer- und Samarium(II)-phosphat, Fluoride Seltener Erden, wie Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym- und Samariumfluorid, Magnesiumalkyl(C_{18})-sulfonat, Magnesiumstearat, Calciumstearat, Cadmiumjodat, Cadmiumhydroxid, Ca-Phosphat, Zn-Stearat, Al-Phosphat.

Wie oben erläutert, können die Kationen für die obigen Fällungen leicht aus Lösungen der entsprechenden löslichen Salze, z. B. der Chloridsalze, die Anionen leicht aus Lösungen der entsprechenden löslichen Salze, z. B. der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, erhalten werden.

Andere geeignete Fällungen sind die folgenden: Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Bariumseifen, Ba-Stearat, Ba-Palmitat, Ba-Myristat, Ba-Laurat, Bariumfluorophosphat, Bariumsilico-fluorid, Bariummolybdat, die Bariumphosphate $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaHPO_4 und $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ gemischt, Bariumsulfat, Bariumwolframat, Indium-8-hydroxvchinolat, Indiumhydroxid, Indiumphosphat, Lanthanartrat, Lanthansorbat, Lanthanoxalat, Lanthanoxid, Lanthanwolframat, Lanthanphosphat, Magnesium-8-hydroxvchinolat (Oxin), Magnesiumalkylsulfonat, wie Magnesium-n-decylsulfonat, Magnesiumlaurylsulfonat, Magnesiummyristylsulfonat, Magnesium-cetyl sulfonat und Magnesium-n-octadecylsulfonat, Magnesium-oleat. Magnesiummyristat, Magnesiumpalmitat, Magnesiumstearat, Magnesiumlaurat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumfluorid, Magnesiumphosphat, Magnesiumammoniumphosphat, Mangancarbonat, Manganhydroxid, Manganammoniumphosphat, Nickelhydroxid, -laurat, -myristat, -palmitat und -stearat, Bleiphosphat (ortho), Zinn(II)-oxalat, Zinktartrat, Zinkhydroxvchinolat, Zinkcarbonat, Zinkoxalat, Zinkhydroxid, Zinkphosphat (meist komplexe Mischungen), Zinkammoniumphosphat, Zirkoniumhydroxid, Zirkoniumphosphat, Calciumcarbonat, Calciummolybdat, Calciumsilikat, Cal-

ciumwolframat, Calciumlaurylsulfonat, Calciummyristylsulfonat, Calcium-n-hexadecylsulfonat, Calcium-n-octadecylsulfonat, Calciumoleat, Calciumstearat, Calciumtartrat, Calciumaluminat, Calciumhydroxid, Calciumammoniumphosphat, Tricalciumphosphat, Dicalciumphosphat, Calciummonofluorophosphat, Li_3PO_4 , MgHPO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgNH_4PO_4 , Aluminiumphosphat, Aluminiumorthophosphat, Calciumphosphat, Zinkphosphat, Strontiumphosphat, Indium-, Zinn- und Bariumphosphat, Cerphosphat, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{In}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MoO_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{SnO} \cdot \text{XH}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 und $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Für die aufeinanderfolgende Abgabe der kationischen und anionischen Komponenten der Remineralisierungs-Fällung an die Zahnofläche sind Abgabesysteme geeignet, welche diese Bedingungen erfüllen. Die Komponenten der Fällung können z. B. durch zwei gesonderte Abgabeträger, von denen jeder eine Komponente enthält, aufeinanderfolgend abgegeben werden. Das Abgabesystem kann auch aus einem Träger bestehen, der beide Komponenten enthält, diese aber aufeinanderfolgend freigibt.

Beispiele für zwei Trägersysteme, in welchen kationische Komponenten im einen Träger und anionische Komponenten im anderen Träger enthalten sind, sind die folgenden: Mundspülmittel-Mundspülmittel, Zahnpaste-Zahnpaste, Zahnpaste-Mundspülmittel, Mundspülmittel-Zahnpaste, Getränk-Getränk, Lutschbonbons-Lutschbonbons, Nährmittel-Nährmittel, Zahnpulver-Zahnpulver.

Beispiele für Einträgersysteme mit Mitteln zur aufeinanderfolgenden Freigabe der darin enthaltenen Komponenten sind unter anderen metastabile Systeme, in welchen die Ionen zu verschiedenen Zeiten freigegeben werden, Zahnpasten, in welchen eine Komponente für verzögerte Freigabe verkapselt ist, Flaschen mit zwei Abteilen, Mehrschichtentabletten, derart, dass zunächst die eine ionische Komponente und dann die andere freigegeben wird, Kaugummis, die so gebildet sind, dass die eine Komponente

vor der anderen freigegeben wird, Nährstoffe, in welchen eine Komponente vor der anderen freigegeben wird, usw.

Die Zubereitungen mit den ionischen Komponenten können örtlich in Lösung, als Gel, mittels Klebbänder oder anderer Haftmittel oder mit Wasserdruckstrahl-Zahnpflegeeinrichtungen ("Water-Pic") oder Spülvorrichtungen aufgebracht werden.

Die Remineralisierungszubereitungen bzw. -lösungen können andere zweckmässige Komponenten, etwa kompatible Zahnbehandlungs-mittel, Schaumbildner, Süsstoffe, Farbmittel, Scheuer- bzw. Schleifmittel, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel und Sta-bilisatoren enthalten. Beispiele solcher Komponenten sind in der USA Patentschrift 3'175'951 beschrieben.

In den folgenden Beispielen sind zur weiteren Erläuterung der Erfindung verschiedene erfindungsgemäss Mundbehandlungsmittel beschrieben.

Beispiel 1

Kationisches Mundspülmittel

<u>Komponenten</u>	<u>Gew.%</u>
Indiumtrichlorid (2,89 %ige Lösung in H ₂ O)	1,000
Calciumtrichlorid	1,109
Glycerin (U.S.P.)	10,000
Aethanol (U.S.P., 95 %ig)	7,500
Geschmack	0,170
Polyoxyäthylen(20)-sorbitanmonoisostearat	0,450
Natriumsaccharin (N.F.)	0,090
Borsäure (U.S.P.)	0,075
Eisessig (A.C.S.)	0,200
NaOH (10 %ige Lösung in H ₂ O)	0,400
Lebensmittelfarbe Gelb Nr. 5 (1 %ige Lösung)	0,140
destilliertes Wasser	<u>78,866</u>
	100,000

Anionisches Mundspülmittel

<u>Komponenten</u>	<u>Gew. %</u>
Natriumfluorid	0,033
Dinatriumphosphat	0,847
Glycerin (U.S.P.)	10,000
Aethanol (U.S.P., 95 %ig)	7,500
Geschmack	0,040
Polyoxyäthylen(20)-sorbitanmonoisostearat	0,200
Natriumsaccharin (N.F.)	0,050
Borsäure (U.S.P.)	0,075
Lebensmittelfarbe Grün (1 %ige Lösung)	0,045
destilliertes Wasser	<u>81,210</u>
	<u>100,000</u>

Beispiel 2Anionisches Zahnpflegemittel

<u>Komponenten</u>	<u>Gew. %</u>
Dinatriumphosphat	3,820
Natriumfluorid	0,200
Scheuermittel (gefälltes Silicagel)	19,000
Sorbit (30 % in Wasser)	25,000
Glycerin	11,000
Hydroxyäthylcellulose	1,500
"Keltrol" (ein Polysaccharid)	0,650
Natriumalkylsulfat (28 % in Wasser)	3,500
Saccharin	0,250
Titandioxid	0,500
Geschmack	0,900
Färbe	0,350
Konzentrierte Salzsäure	2,336
Wasser	Rest

Kationisches Zahnpflegemittel

<u>Komponenten</u>	<u>Gew. %</u>
Calciumchlorid	5,000
Indiumtrichlorid (2,89 %ige Lösung in H ₂ O)	6,000
Scheuermittel (gefälltes Melaminformaldehydkondensat)	37,000
Sorbit (30 % in Wasser)	24,500
Glycerin	5,700
Hydroxyäthylcellulose	1,300
"Keltrol" (ein Polysaccharid)	0,600
Natriumalkylsulfat (28 % in H ₂ O)	4,200
Saccharin	0,220
Geschmack	0,970
Farbe	0,500
Wasser	Rest

Salzsäurezugabe für pH 3,5

Beispiel 3Mehrschichtige TabletteKationischer Anteil

<u>Komponenten</u>	<u>Gew. %</u>
Sorbit	17,5
Mannit	17,5
Stärke	13,6
CaCl ₂ · 2H ₂ O	4,7
InCl ₃	0,04
Zuckerersatz (Niehaus)	1,2
Geschmack	11,7
Farbe	0,1
Maissyrup	Rest

Anionischer Anteil

<u>Komponenten</u>	<u>Gew. %</u>
Sorbit	17,6
Mannit	17,6
Stärke	13,7
Na ₂ HPO ₄	3,9
NaF	0,4
Zuckerersatz (Niehaus)	1,2
Geschmack	12,7
Farbe	0,1
Maissyrup	
Rest	

Beispiel 4

Zahnpulver

Kationischer Anteil

<u>Komponenten</u>	<u>Gew. %</u>
Natriumalkylsulfat	1,00
Indiumtrichlorid	0,0289
Natriumcitrat	1,50
Geschmack	1,50
Saccharin	0,29
Scheuermittel	
Rest	

Anionischer Anteil

<u>Komponenten</u>	<u>Gew. %</u>
Natriumalkylsulfat	1,00
Dinatriumphosphat	3,82
Natriumfluorid	0,20
Natriumcitrat	1,50
Geschmack	1,50
Saccharin	0,29
Scheuermittel	
Rest	

Beispiel 5

Kaukummi

Kationischer Anteil

<u>Komponenten</u>	<u>Gew.%</u>
Gummibasis	30,00
30 Teile Esterkummi	
45 Teile Cumaronharz	
15 Teile trockener Latex	
10 Teile Paraffinwachs (Fp 80°C)	
Zucker	50,00
Maissyrup	18,00
InCl ₃	0,0289
CaCl ₂	5,00
Zitronensäure	1,00
Geschmack	Rest

Anionischer Anteil

<u>Komponenten</u>	<u>Gew.%</u>
Gummibasis	30,00
30 Teile Esterkummi	
45 Teile Cumaronharz	
15 Teile trockener Latex	
10 Teile Paraffinwachs (Fp 80°C)	
Zucker	50,00
Maissyrup	18,00
Na ₂ HPO ₄	3,82
NaF	0,20
Zitronensäure	1,00
Geschmack	Rest

Es können auch Kombinationen aller obigen anionischen mit allen obigen kationischen Zubereitungen verwendet werden. Wenn die obigen Zubereitungen oder Mittel in normalen Mengen aufeinanderfolgend in den Mund gebracht werden, werden unter der Oberfläche liegende demineralisierte Bereiche der Zähne remineralisiert und die entstandenen Zahnstrukturen sind gegen er-

neute Demineralisierung weniger anfällig. Die Konzentration der Kombination der Calcium- und Indiumsalze bzw. die Kombination der Phosphat- und Fluoridsalze im Mund beträgt bei Anwendung jeweils etwa 2 % bzw. 1 %.

Beispiel 6

Der Verbraucher spült den Mund zunächst mit dem kationischen Mundspülmittel von Beispiel 1 und dann mit dem anionischen Mundspülmittel von Beispiel 1. Jede Mundspülung dauert etwa 30 sec. Die kationisch-anionische Folge wird vier Tage lang zweimal täglich angewendet.

Patentansprüche:

1. Zahnpflegemittel, dadurch gekennzeichnet, daß es zwei Zubereitungen umfasst, von denen eine die zur Bildung einer unlöslichen zahnremineralisierenden Fällung erforderlichen Kationen enthält oder bilden kann und die andere die zur Bildung dieser Fällung erforderlichen Anionen enthält oder bilden kann, wobei die Zubereitungen zum Auftragen auf die Zahnoberfläche geeignet sind, derart, daß zunächst die Anionen oder Kationen in unter der Zahnoberfläche liegende Bereiche bzw. Flächen diffundieren können, und daß dann die zur Bildung der zahnremineralisierenden Fällung erforderlichen anderen Ionen in die unter der Zahnoberfläche liegenden Bereiche bzw. Flächen diffundieren und dort die remineralisierende Fällung bilden können.
2. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Zubereitung mindestens zum Teil aus einer Lösung der zur Bildung der Fällung erforderlichen Kationen und die andere Zubereitung mindestens zum Teil aus einer Lösung der zur Bildung der Fällung erforderlichen Anionen besteht.
3. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 oder 2 in Form einer Mehrkomponentenpackung, enthaltend als eine Komponente die Kationen liefernde oder enthaltende Zubereitung oder Lösung und als andere Komponente die Anionen liefernde oder enthaltende Zubereitung oder Lösung.
4. Zahnpflegemittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß (A) die eine Zubereitung oder Lösung etwa 0,005 bis etwa 10 % eines löslichen Calciumsalzes und (B) die andere Zubereitung oder Lösung etwa 0,005 bis etwa 10 % eines löslichen Phosphatsalzes enthält.

5. Zahnpflegemittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß (A) die eine Zubereitung bzw. Lösung 0,005 - 0,1 % lösliches Indiumsalz und (B) die andere Zubereitung bzw. Lösung 0,005 - 0,1 % lösliches Fluoridsalz enthält.

6. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Zubereitung eine die Kationen liefernde wasserlösliche Verbindung in Anteilen von etwa 0,005 bis etwa 10 %, insbesondere etwa 0,05 - 5 %, und die andere Zubereitung eine die Anionen liefernde wasserlösliche Verbindung in Anteilen von etwa 0,005 bis etwa 10 %, insbesondere etwa 0,05 - 5 %, enthält.

7. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen ein Gemisch von Calcium- und Indiumionen, und die Anionen ein Gemisch von Phosphat- und Fluoridionen sind.

8. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen Calcium-, Zink-, Eisen-, Indium-, Seltene Erdmetall-, Magnesium-, Mangan-, Cadmium-, Aluminium-, Barium-, Lanthan-, Zirkonium-, Strontium- oder Caesiumionen sind.

9. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionen Phosphat-, C_8-C_{18} -Fettacyl-, Fluorid-, Fluorophosphat-, Siliciumoxidfluorid-, Molybdat-, Sulfat-, Wolframat-, β -Hydroxychinolat-, Tartrat-, Sorbat-, C_6-C_{18} -Alkylsulfonat-, Carbonat- oder Jodationen sind.

10. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen und Anionen eine Fällung bilden, die mindestens teilweise aus $CaWO_4$, $ZnNH_4PO_4$, $InPO_4$, Lanthan-, Cer- oder Samarium-(II)-phosphat, Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym- oder Samariumfluorid, Magnesium- C_{18} -alkyl-sulfonat,

- 18 -

Magnesiumstearat, Calciumstearat, Cadmiumjodat, Cadmiumhydroxid, Calciumphosphat, Zinkstearat oder Aluminiumphosphat bestehen.

Für: The Procter & Gamble Company
Cincinnati, Ohio, V.St.A.

(Dr. W.J. Wolff)
Rechtsanwalt

409817/1118